Beiträge zur Kenntniss

der α-Naphtoldisulfonsäure

und der α-Naphtoltrisulfonsäure

sowie ihrer Derivate.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER PHILOSOPHISCHEN DOCTORWÜRDE

VORGELEGT DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FACULTÄT

DER

ALBERT-LUDWIGS-UNIVERSITÄT ZU FREIBURG i. B.

VON

PAUL MIELCKE

AUS

SCHULZENHAGEN in POMMERN.

FREIBURG IN BADEN
UNIVERSITÄTS-BUCHDRUCKEREI VON H. M. POPPEN & SOHN
1885.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41550827_0105

Seinen Geschwistern

in Dankbarkeit und Liebe gewidmet vom

Verfasser.

Eine α-Naphtolmonosulfonsäure ist zuerst von Schäffer [1]) dargestellt und beschrieben worden. Dieselbe wurde dann später von H. Oehler[2]) näher auf ihre Constitution untersucht.

Eine α-Naphtoltrisulfonsäure erhielt Lauterbach[3]) durch Eintragen von α-Naphtol in rauchende Schwefelsäure. Mit dieser stellte er verschiedene Oxydationsversuche an, die aber niemals Phtalsäure ergaben, so dass er zu dem Resultate kam, dass die drei Sulfongruppen nicht an demselben Kohlenstoffkern lagern könnten.

R. Schultze[4]) gelangte durch Behandeln von α-Naphtol mit rauchender Schwefelsäure zu einem Gemenge von α-Naphtoldisulfonsäure und α-Naphtoltrisulfonsäure, deren Salze er genau beschrieb. Auch liess er auf seine Säuren Phosphorpentachlorid einwirken und erhielt so ein α-Naphtoldisulfonchlorid und ein α-Naphtoltrisulfonchlorid.

---

[1]) Annalen der Chemie und Pharmacie. 152. pag. 294.
[2]) Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 15. pag. 312.
[3]) Ebendaselbst. 14. pag. 2028.
[4]) R. Schultze, Inauguraldissertation Freiburg i. B. 1883.

Diese Chlorirungsversuche nahm ich auf die gütige Veranlassung des Herrn Prof. Dr. Ad. Claus wieder auf, um durch weitere Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf die Sulfonchloride zu einem Trichlornaphtalin und Tetrachlornaphtalin, dann weiter durch Oxydiren dieser gechlorten Naphtaline zu bekannten gechlorten Chinonen, resp. zu einem Derivat der Phtalsäure zu gelangen, und damit einen Einblick in die Constitution der von R. Schultze dargestellten α-Naphtoldisulfonsäure und α-Naphtoltrisulfonsäure zu gewinnen.

Die von mir erhaltenen Resultate beehre ich mich, im Folgenden zu beschreiben.

Als Ausgangsmaterial für meine Untersuchungen diente das von R. Schultze dargestellte Gemenge von α-Naphtoldisulfonsäure und α-Naphtoltrisulfonsäure: Dasselbe wurde mit einzelnen Abweichungen nach den Vorschriften von R. Schultze dargestellt.

Ein Theil α-Naphtol wird in kleineren Mengen in fünf Theile rauchende Schwefelsäure eingetragen und der Kolben nach jedesmaligem Hinzufügen des α-Naphtols bis zur vollständigen Lösung desselben geschüttelt. Während des Eintragens tritt schon eine Erwärmung ein, welche

jedoch bei vorsichtigem Arbeiten die Temperatur von 100° C. nicht überschreitet. Ist alles α-Naphtol in die rauchende Schwefelsäure eingetragen, so erstarrt die ganze Masse zu einem grüngrauen Brei, in welchem jedoch immer noch deutlich unzersetztes α-Naphtol zu erkennen ist. Die Masse wird daher noch etwa 2 Stunden auf dem Wasserbade (man thut am Besten, wenn man den Kolben bis an den Hals in das Wasserbad hineinstellt, damit die Reaction einheitlicher verläuft) erhitzt, bis eine herausgenommene Probe sich klar in Wasser löst.

Nach dem Erkalten wird das dunkelgrüne Reactionsproduct in eine mit Eisstücken versehene geräumige Schale unter beständigem Umrühren langsam eingegossen, um etwaige tiefer greifende Zersetzungen der α-Naphtoldisulfonsäure und α-Naphtoltrisulfonsäure zu vermeiden. Dabei tritt noch immer eine mässige Entwicklung von schwefliger Säure auf. Ist alle α-Naphtoldisulfonsäure und α-Naphtoltrisulfonsäure in die Schale eingetragen, so wird noch mehr Wasser hinzugesetzt, um die Säuren möglichst zu verdünnen.

Das Gemisch von α-Naphtoldisulfonsäure und α-Naphtoltrisulfonsäure und Schwefelsäure wird in der Kälte mit Kreide behandelt, bis die freie Schwefelsäure neutralisirt ist, und nachdem sich das

schwefelsaure Calcium abgesetzt hat, giesst man die klare Lösung der α-Naphtoldisulfonsäure und α-Naphtoltrisulfonsäure ab, wäscht den Rückstand wiederholt mit etwas Wasser aus und presst schliesslich ab.

Das so erhaltene Gemenge von α-Naphtoldisulfonsäure und α.Naphtoltrisulfonsäure ist sehr hygroskopisch und leicht zersetzbar und eignet sich in Folge dessen im freien Zustand nicht zur weiteren Bearbeitung.

Es wurden daher die Kalisalze der Säuren dargestellt, indem ihre wässrige Lösung in der Kälte mit einer heissen concentrirten Lösung von kohlensaurem Kalium neutralisirt wurde. Hierbei entstand zuerst ein Niederschlag von kohlensaurem Calcium, der daher rührt, dass sich bei der Neutralisation der Schwefelsäure durch Kreide neben dem schwefelsauren Kalk auch α-naphtoldisulfonsaurer und α-naphtoltrisulfonsaurer Kalk gebildet hatte, welcher in Wasser gelöst blieb. Nachdem sich das kohlensaure Calcium abgesetzt hatte, wurde das α-naphtoldisulfonsaure und α-naphtoltrisulfonsaure Kalium abfiltrirt, die Lösung bis zur Trockne eingedampft und auf diese Weise ein gelbgraues Pulver erhalten.

100 gr. α-Naphtolgaben ungefähr 550 gr. Salz.

R. Schultze will das α-naphtoldisulfonsaure und α-naphtoltrisulfonsaure Kalium durch fractionirtes Eindampfen und Krystallisiren getrennt haben. Mir

ist dies nicht gelungen: Es bildet sich zwar beim Erkalten der noch ziemlich verdünnten Lösung ein Niederschlag, aber derselbe ist äusserst gering, so dass ich annehmen muss, die Trennung sei eine sehr unvollkommene, oder es habe sich hauptsächlich nur ein Salz gebildet.

Die Neutralisation der überschüssigen Schwefelsäure auf kaltem Wege mit Kreide halte ich für vortheilhafter, weil sie ungemein schnell vor sich geht und fast gar keine Schmiere liefert, so dass die Salze gleich weiter verarbeitet werden können.

Darstellungsweise des α-Naphtoldisulfonchlorids und des α-Naphtoltrisulfonchlorids.

Bei der Darstellung des α-Naphtoldisulfonchlorids und des α-Naphtoltrisulfonchlorids bin ich im Wesentlichen den Vorschriften von R. Schultze gefolgt.

Ich erhitze einen Theil Salz mit 2 Theilen Phosphorpentachlorid auf 150° C. am Rückflusskühler 2 Stunden lang: Nach dieser Zeit ist die Reaction beendet, und es kommt nun darauf an, nach dem Erkalten die Chlorphosphorverbindungen — das gebildete Phosphoroxychlorid und etwa unzersetzt gebliebenes Phosphorpentachlorid — möglichst unter Vermeidung von Temperaturerhöhung zu entfernen resp. zu ersetzen: Man erreicht dies am besten dadurch, dass man die erkaltete Reactionsmasse mit etwas gewöhnlichem, nicht entwässertem Aether durchschüttelt, die ätherische Flüssigkeit in eine grössere, in einem Kolben befindliche Menge kalten Wassers unter

lebhaftem Umschütteln eingiesst und in dieser Weise mit immer kleinen Mengen Aether fortarbeitet, bis endlich die ganze Reactionsmasse in dieser Art in das Wasser eingetragen ist. — Verfährt man **nicht** mit Anwendung dieser Vorsichtsmassregeln, sondern lässt man die bei der Zersetzung der Chlorphosphorverbindungen durch Wasser sich entwickelte Wärme zur Wirkung kommen, so erhält man schliesslich ein verharztes schmieriges Produkt, aus dem sich kein reiner Körper isoliren lässt. —

Die von der wässrigen Flüssigkeit abgehobene ätherische Schicht sammt dem ungelöst gebliebenen Niederschlag wird noch mehrmals mit Wasser ausgeschüttelt, bis dieses keine saure Reaction mehr annimmt. — Die nunmehr getrennte ätherische Lösung wird mit der ungelöst gebliebenen Masse zusammen eingedunstet: Auf diese Weise erhielt ich nach dem Trocknen das Gemenge von α-Naphtoldisulfonchlorid und α-Naphtoltrisulfonchlorid als gelbe körnige Masse. Diese wurde nun von Neuem mit Aether behandelt, wobei sich das α-Naphtoldisulfonchlorid löst, während das α-Naphtoltrisulfonchlorid ungelöst bleibt.

Das letztere wurde in Chloroform gelöst, die vorhandenen, nicht gelösten Verunreinigungen abfiltrirt und das Chloroform bis auf einen kleinen

Theil abdestillirt. Beim Erkalten scheidet sich dann das α-Naphtoltrisulfonchlorid krystallinisch aus, und wird durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Chloroform schliesslich in Form von feinen weissen Blättchen erhalten.

Die ätherische Lösung, welche das α-Naphtoldisulfonchlorid enthält, wird noch mehrmals zur Entfernung aller anorganischen Substanzen mit Wasser ausgeschüttelt, dann, um das in der ätherischen Lösung enthaltene Wasser zu entfernen, mit trockenen Chlorcalciumstücken gut ausgeschüttelt oder einige Zeit stehen gelassen und, nachdem sie dadurch völlig klar geworden, vom Chlorcalcium abfiltrirt. Nach dem Abdunsten des Aethers bleibt das Disulfonchlorid als eine rothbraune, syrupartige Masse zurück. Dieses Produkt suchte ich auf verschiedene Arten zu reinigen, resp. in eine zur Verarbeitung handlichere Form zu bringen; aber vergebens.

Zuerst wurde die ätherische Lösung mit Alkohol versetzt, um etwa das α-Naphtoldisulfonchlorid auszufällen, was aber ohne Erfolg blieb: dann wurde versucht, dasselbe mit Wasserdämpfen zu destilliren: Aber hierbei erlitt es Zersetzung unter dem Einfluss des Wassers, indem sich die freie Säure und Clorwasserstoff bildet. — Und auch das Abpressen zwischen Tonplatten führte zu keinem Resultat.

Tetrachlornaphtalin.

Bei seinen Versuchen hatte R. Schultze[1]) stets ein Molekül α-Naphtoltrisulfonchlorid mit 4 Molekülen Phosphorpentachlorid zwei Stunden lang einer Temperatur von 240—250° C. im zugeschmolzenen Rohr ausgesetzt. Ich jedoch verfuhr anders.

Jede Röhre wurde mit 10 gr. α-Naphtoltrisulfonchlorid und etwa 19,5 gr. Phosphorpentachlorid (1 Mol. α-Naphtholtrisulfonchlorid und 4 Mol. Phosphorpentachlorid) beschickt; sodann wurden die Röhren zunächst 1—1½ Stunde einer Temperatur von nur 210—220° C. ausgesetzt, und erst später wurde die Temperatur bis auf 250° C. gesteigert: Eine Stunde lang wurde die Temperatur nun auf diesem Punkte erhalten, und schliesslich allmälig bis auf 210° C. erniedrigt. Nach Verlauf von einer weiteren Stunde wurde das Feuer entfernt und den Röhren Zeit gelassen, vollkommen zu erkalten.

Der Röhreninhalt wird direct in Wasser ge-

---

[1]) R. Schultze, Inauguraldissertation Freiburg 1883.

gossen. Das gebildete Phosphoroxychlorid wird durch das Wasser zersetzt, und eine graue, halb pulverige, halb geschmolzene Masse setzt sich zu Boden. Diese wird nun zerrieben und so lange mit Wasser behandelt, bis die ablaufende Flüssigkeit nicht mehr sauer reagirt.

Um etwa vorhandene gechlorte Naphtole zu entfernen, wird der Rückstand mit wässriger Kalilauge 2—3 Stunden auf dem Wasserbade digerirt, wodurch sich die Kalilauge stark rothbraun färbt: Mit dem Auswaschen muss man daher so lange fortfahren, bis das Filtrat farblos ist.

Das so gewonnene Product wird getrocknet und auf dem Wasserbade mit Alkohol ausgezogen, aus dessen filtrirter Lösung es sich beim Erkalten wieder amorph ausscheidet. Dies wird so lange wiederholt, bis das Präparat von dem ihm anhaftenden rothen Farbstoff befreit ist. Die so erhaltene weisse Masse, welche den Schmelzpunkt 130 bis 135° C. (uncorr.) hat, ist aber noch nicht rein.

Ein ganz reines Tetrachlornaphtalin zu erhalten, ist sehr schwierig: Ich versuchte dies auf die verschiedenste Weise, durch Aufnahme des oben beschriebenen Präparates in Aether und Fällen mit Alkohol, durch Sublimiren und nachheriges wiederholtes Umkrystallisiren aus Alkohol: Aber der Schmelzpunkt wurde dabei nur um

2—3° C. erhöht. — Am besten erhält man die Verbindung rein, wenn man das, so wie oben beschrieben, gereinigte Product wiederholt in verschiedenen Fractionen der trockenen Destillation unterwirft und dann aus heissem Alkohol umkrystallisirt. Hieraus scheidet es sich in kleinen Nadeln aus, die sich beim Erkalten zu einer niederschlagartigen Masse zusammenballen. Es sublimirt das reine Tetrachlorid in federartigen Nadeln und hat den Schmelzpunkt 140° C. (uncorr.)

Das Tetrachlornaphtalin ist unlöslich in Wasser, kaum in kaltem Alkohol, reichlicher in heissem Alkohol löslich; sehr leicht wird es von Aether und Chloroform aufgenommen. Es krystallisirt am besten aus toluolhaltigem Alkohol, und zwar in dünnen weissen Nadeln.

Analyse.

I. Chlorbestimmung.

0,3525 gr. gaben:

0,7685 gr. Ag Cl. = 0,19011 gr. Cl. = 53,93% Cl.

II. Verbrennung.

0,184 gr. ergaben:

0,3025 gr. CO_2 = 0,0825 C = 44,83% C.

0,0345 H_2O = 0,0038 gr. H = 2,0% H.

Diese Zahlen stellen sich den für die Formel $C_{10} H_4 Cl_4$ berechneten gegenüber, wie folgt:

Berechnet:	Gefunden:
53,38% Cl.	53,93% Cl.
45,11% C.	44,83% C.
1,5% H.	2,0% H.

Dies von mir dargestellte Tetrachlornaphtalin ist ganz verschieden von dem, welches R. Schultze erhalten zu haben glaubt.

Während das von ihm beschriebene Produkt erst bei 218° C. schmilzt, schmilzt das meinige, wie schon oben angegeben, bei 140° C. (uncorr.)

In Betreff des Schmelzpunktes stimmt mein Präparat überein mit dem von Otterberg und Widmann[1]) aus Dichlornaphtalintetrachlorid durch Behandeln mit Kalilauge dargestellten und beschriebenen Tetrachlornaphtalin, über dessen Constitution aber bis jetzt nichts weiter bekannt ist.

Ich liess daher die verschiedensten Oxydationsmittel auf das Tetrachlornaphtalin einwirken, um so in erster Linie ein Chinon resp. bei weitergehender Oxydation eine Phtalsäure zu erhalten, aus welchen ich auf die Constitution meines Tetrachlornaphtalin's zurückschliessen konnte.

---

[1]) Berl. Ber. 10, 1842

Zu diesen Oxydationsversuchen konnte jedoch, das sei hier besonders hervorgehoben, fasst nur das noch nicht ganz reine Tetrachlornaphtalin vom Schmelzpunkt 130—135° C. angewandt werden, da die Darstellung von ganz reinem zu umständlich war.

Oxydation des Tetrachlornaphtalins mit Chromsäure.

3 gr. Tetrachlornaphtalin wurden in Eisessig gelöst, dazu allmälig 3 gr. Chromsäure, ebenfalls in Eisessig gelöst, hinzugefügt, und die Lösung so lange auf dem Wasserbade erwärmt, bis sie eine vollständig grüne Farbe angenommen hatte. Diese Lösung wurde in viel kaltes Wasser gegossen: Sofort schied sich ein gelber Körper aus, der äuserlich einem Chinon sehr ähnlich sah, sich jedoch bei näherer Untersuchung als nur Spuren von Chinon enthaltend und als zum grössten Theil aus unzersetztem Tetrachlornaphtalin bestehend ergab, denn beim Kochen einer Probe mit Natronlauge, worin die gechlorten Chinone sich unter Zersetzung lösen, blieb noch eine bedeutende Menge von unangegriffenem Tetrachlornaphtalin zurück.

Um nun die Ausbeute zu erhöhen und das Unverändertbleiben des Tetrachlornaphtalins zu verhindern, wurde dasselbe Mengenverhältniss auf dem Luftbade erhitzt; aber die Ausbeute an Chinon war keine bessere, nur hatte sich hierbei in grösserer Menge Phtalsäure gebildet.

Oxydation des Tetachlornaphtalins mit rauchender Salpetersäure.

H. v. d. Lippe hat schon durch Einwirkung von rauchender Salpetersäure auf Pentachlornaphtalin bei 110° C. im zugeschmolzenen Rohre ein Tetrachlornaphtochinon bekommen. Dies veranlasste mich, einen ähnlichen Versuch mit dem Tetrachlornaphtalin zu machen, indem ich hoffte, so eine ergiebigere Ausbeute an Chinon zu erhalten.

Es wurden 6 Röhren mit je 5 gr. Tetrachlornaphtalin beschickt in jede Röhre etwa 30—35 ccm. Salpetersäure vom spez. Gewicht 1,5 hinzugegossen und zugeschmolzen. Die Röhren wurden dann 6—8 Stunden auf 110° C. im Schiessofen erhitzt. — Man muss aber wohl darauf achten, dass die Temperatur nicht höher steigt, weil sonst Nitroproducte entstehen. — Um keine Verluste beim Oeffnen zu erleiden, wurde die Kapillare durch vorsichtiges Aufstossen auf den Boden eines geräumigen Gefässes geöffnet. Auch

kann man die Kapillare durch vorsichtiges Aufblasen in der Flamme öffnen, wobei aber sehr selten ein Verlust zu vermeiden ist, indem die Gase immer etwas von der Flüssigkeit mit fortreisen. — Nach Verflüchtigung der Gase wurde der feste Rückstand durch Glaswolle von der Flüssigkeit abfiltrirt, und dem Filtrat etwas Wasser zugesetzt. Sogleich schied sich ein Gemisch von gelben und weissen Körpern ab, das dem festen Rückstande hinzugefügt wurde. Dieser wurde nun so lange mit Wasser ausgewaschen, bis das Waschwasser neutral reagirte, sodann getrocknet und in Eisessig gelöst. Es krystallisirte ein anscheinend reiner, gelber Körper in Nadeln aus; aber eine nähere Untersuchung mit Natronlauge ergab, dass auch hier noch viel unzersetztes Tetrachlornaphtalin vorhanden war. Es zeigte sich auch hier, wie bei den vorigen Versuchen, dass die Reaktion nicht vollständig vor sich geht; jedoch ist unter diesen Umständen der gelbe Körper doch wenigstens in überwiegender Menge vorhanden.

Die Trennung des unzersetzten Tetrachlornaphtalins von dem gebildeten Chinon ist äusserst schwierig. Durch verschiedentliches Umkrystallisiren aus Aether, Chloroform und Eisessig kommt man zu keinem Resultat: Beide Körper sind etwa gleich löslich und krystallisiren daher immer

zugleich. Wiederholtes Lösen in heissem Alkohol liefert das Chinon wohl etwas reiner, aber nur in sehr kleinen Mengen, da beim Erkalten das Tetrachlornaphtalin sich sofort ausscheidet und dabei der grösste Theil des Chinons mit auskrystallisirt. Erst durch fractionirtes Sublimiren erhält man einheitliche gelbe Nadeln, die sich vollständig in Natronlauge lösen und nun den Schmelzpunkt 189° (uncorr.) zeigen.

Dieser Schmelzpunkt stimmt aber genau mit dem des bekannten Dichlornaphtochinon's, das auf die verschiedenste Weise dargestellt worden ist, überein.

Gräbe[1]) stellte es dar aus dem Dinitro-α-naphtol ($C_{10}H_5(NO_2)_2OH$) mit chlorsaurem Kali und Salzsäure.

Nach Darmstädter[2]) und Wichelhaus wird es durch Einwirkung von chlorsaurem Kalium und Salzsäure auf α-Naphtol dargestellt.

Oehler[3]) endlich stellte es dar durch Behandeln der α-Naphtolmonosulfonsäure (als Kalisalz) mit chlorsaurem Kali und concentrirter Salzsäure.

Um eingehendere Studien über die Eigenchaften dieses Chinons selbst zu machen, reichte

---

[1]) Ann. Chem. 1864, 199 pag. 3.
[2]) Ann. Chem. 1869, 152 pag. 298—301.
[3]) Inaug.-Dissert. Freiburg i. B.

die Menge des reinen Materials nicht aus. Es musste aber mein Chinon, wenn es identisch ist mit dem von Gräbe dargestellten, durch Einwirkung von Anilin das bekannte Monochlornaphtochinon-Anilid, und ebenso durch Behandlung mit Kalilauge die von Gräbe dargestellte Monochlornaphtalinsäure geben. Zur Darstellung beider Verbindungen aber, die in ihren Eigenschaften vom dem Tetrachlorid viel wesentlicher abweichen, als das Chinon selbst, konnte voraussichtlich mit gutem Erfolg das rohe, noch mit Tetrachlorid vermengte Chinon direct angewendet werden, und so wurden die folgenden Versuche unternommen.

Monochlornaphtochinon-Anilid.

Bei der Darstellung dieses Körpers verfuhr ich folgendermassen:

3 gr. meines Rohproducts wurden zu der berechneten Menge Anilin in alkoholischer Lösung hinzugesetzt, und das Gemisch auf dem Wasserbade am Rückflusskühler zum Sieden erhitzt. Hierbei färbt sich die alkoholische Lösung sofort intensiv dunkelroth, während ein farbloser Rückstand am Boden des Gefässes ungelöst zurückbleibt.[1]) Von diesem wird die Lösung heiss in ein ebenfalls angewärmtes Gefäss abgegossen und erkalten gelassen.

Während des Erkaltens schiessen schon kleine dunkelrothe, metallisch-glänzende Nadeln an, die nach längerem Stehen noch reichlicher ausfallen. Nach dem Abfiltriren von der Mutterlauge wird das Anilid noch einmal aus Eisessig, in dem es in der Wärme reichlich löslich ist, umkrystallisirt und so in schönen Nadeln erhalten, die bei 205° C. (uncorr.) schmelzen.

---

[1]) Dieser Rückstand besteht fast nur aus Naphtalintetrachlorid, welches bei der Oxydation unverändert geblieben war.

Die Resultate der Analyse sind folgende:

I. Chlorbestimmung.

0,217 gr. Substanz gaben:

0,1115 gr. Ag Cl. = 0,02758 gr. Cl. = 12,7% Cl.

II. Verbrennung:

0,3135 gr. Substanz gaben:

0,7752 gr. CO_2 = 0,28189 gr. C = 67,43% C.

0,1165 gr. H_2O = 0.012944 gr. H = 4,12% H.

Diese Zahlen stimmen zu den für die Formel des Monochlornaphtochinonanilids: $C_{16}H_{10}ClO_2N$ berechneten, wie folgt:

Berechnet:	Gefunden:
Cl = 12,52%	Cl = 12,7 %
C = 67,72%	C = 67,43%
H = 3,52%	H = 4,12%.

Dem Schmelzpunkt nach kann es also keinem Zweifel unterliegen, dass hier das nähmliche Anilid erhalten ist, welches von v. Knapp[1]) aus dem α-Dichlornaphtochinon unter der Einwirkung von Anilin in ganz gleicher Weise zuerst dargestellt worden ist.

[1]) v. Knapp (Inaug. Diss. Freiburg 1881.)

Monochloroxynaphtochinon.

Die gechlorten Oxychinone sind in der Regel durch Kochen der mehrfach gechlorten Chinone mit alkoholischer Kalilauge dargestellt worden: Bei der Einwirkung von Kalilauge in der Hitze auf mein Chinon entstand aber ein sehr schmieriges Reactionsproduct, aus dem kein krystallisirendes Präparat zu gewinnen war. Ich versuchte daher das Oxychinon auf kaltem Wege darzustellten: Das Oxydationsproduct wird kalt in alkoholische Kalilauge eingetragen und umgeschüttelt, wobei der Alkohol sofort eine tief rothe Farbe annimmt. Derselbe wird von dem Rückstand, welcher unzersetztes Tetrachlornaphtalin enthält, getrennt und nach Zusatz von etwas Wasser mit verdünnter Salpetersäure versetzt: Sogleich fällt das Oxychinon als ein flockiger Niederschlag von schön gelber Farbe aus.

Ein Theil desselben lieferte zwar nach dem Lösen in Alkohol Krystalle, färbte sich aber

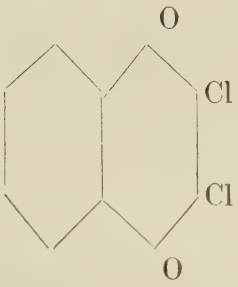
dabei viel dunkler, während ein anderer Theil in einem gut verschlossenen Gefässe aufbewahrt, seine gelbe Farbe behielt. Dieses Dunkelfärben dürfte sich so erklären, dass kleine Staubpartikelchen während des Stehens in das Gefäss gelangt waren, und dass so die Bildung dunkelroten Salzen veranlasst wurde.

Das Monochloroxynaphtochinon, wie ich es so erhalten habe, ist leicht löslich in Alkohol und Aether, krystallisirt aus beiden Lösungsmitteln in Nadeln, und löst sich sehr leicht in Kali- und Natronlauge mit rother Farbe, indem es die betreffenden Salze bildet: Sein Schmelzpunkt ergab sich zu 215° C. (uncorr.)

Dasselbe stimmt mit dem von Gräbe[1]) aus dem α-Dichlornaphtochinon zuerst dargetellten, später wiederholt untersuchten und beschriebenen Präparat in allen Eigenschaften genau überein; und es kann demnach wohl keinem Zweifel mehr unterliegen, dass auch das von mir aus der α-Naphtoltrisulfonsäure erhaltene Dichlornaphtochinon identisch ist mit dem bekannten α-Dichlornaphtochinon: Es kommt also auch diesem die Constitutionsformel:

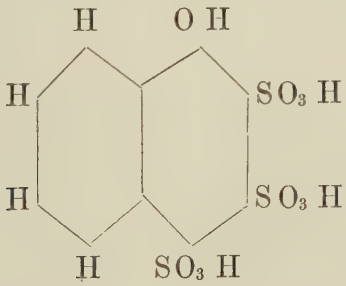
---

[1]) Graebe, Ann. 149, 14.



zu; und daraus folgt nun weiter mit nothwendiger Consequenz, dass in dem Tetrachlornaphtalin alle 4 Chloratome an ein und demselben Benzolkern angelagert sind, und dass also auch alle 3 Sulfongruppen bei der Bildung der α-Naphtoltrisulfonsäure an **denselben** Benzolkern treten, und zwar an **den**, an welchem auch die Naphtolhydroxylgruppe gebunden ist.

Für die α-Naphtoltrisulfonsäure ist also mit so grosser Sicherheit, wie **überhaupt** derartige Nachweise geliefert werden können, die folgende Strukturformel durch diese Untersuchungen nachgewiesen:



Nach der Oxydation mit rauchender Salpetersäure wird, wie oben erwähnt, das beschriebene Gemenge von Dichlornaphtochinon und unzersetztem Tetrachlornaphtalin aus einer wässrig-salpetersauren Lösung erhalten, die ein weiteres Oxydationsprodukt des Tetrachlornaphtalin's event. enthalten konnte: Unter der Annahme, dass dieses weitere Oxydationsprodukt **sekundär nur** aus dem zuerst gebildeten Dichlornaphtochinon erzeugt werde, musste in demselben die **gewöhnliche Phtalsäure** erwartet werden, da ja α-Dichlornaphtochinon bekanntlich bei der Oxydation glattauf in Phtalsäure übergeht. —

Um die Flüssigkeit in dieser Richtung zu untersuchen, wurde dieselbe bis zur Trockne auf dem Wasserbade eingedampft und, nachdem alle Salpetersäure und Salzsäure vertrieben, mit Aether ausgezogen; der noch zurückbleibende Rückstand wurde sodann in Wasser gelöst und noch einige Male mit Aether ausgeschüttelt, um so alle gebildete Säure zu gewinnen. Nach dem Verdunsten des Aethers hinterblieb eine hellgelbe dicke Flüssigkeit, die allmälig fest wurde, ohne jedoch zu krystallisiren. Dies befremdete mich, da doch die gewöhnliche Phtalsäure sehr leicht krystallisirt. Ich vermuthete daher, dass ich es mit einem Gemisch von Säuren zu thun hätte, und

machte in Folge dessen zunächst eine Reaction auf Chlor, die sich auch bestätigte.

Für dieses Auftreten von Chlorhaltiger Säure dürfte sich eine einfache Erklärung nicht schwer finden lassen: Das von mir angewandte Tetrachlornaphtalin war nicht ganz rein, sondern enthielt noch Verunreinigungen von Trichlornaphtalin, welches durch die Oxydation in Trichlorphtalsäure übergeht.

Zunächst hatte ich also ein Gemenge von mehreren Säuren — theils chlorirter, theils chlorfreier zu erwarten, und dieses Gemisch versuchte ich nun durch Umkrystallisiren aus Wasser zu trennen. Ich löste die ganze Masse in Wasser und liess sie über Schwefelsäure 8 Tage lang stehen, jedoch ohne Krystalle zu erhalten. Sehr wohl kann man dieselben, wie ich später zufällig aus einer kleinen Probe gesehen habe, nach sehr langem Stehen, etwa 3—4 Wochen, erhalten, aber Menge derselben war zu einer näheren Untersuchung zu gering.

Um nun schneller vorwärts zu kommen, dampfte ich einen Teil der Lösung ein und sublimirte denselben in 3 Fractionen. Die erste Fraction sublimirte in Nadeln von dem Schmelzpunkt 165° C. (uncorr.), zeigte aber auch noch

Chlorreaction. Ebenso verhielten sich auch die zweite und dritte Fraction.

Aus dem grössern Theil stellte ich das Blei-Barium- und Silber-Salz dar, welch letzteres ich genauer untersuchte.

Bleisalz.

Die mit Aether ausgezogene Säure wurde nach dem Verdunsten desselben in Wasser gelöst und mit essigsaurem Blei versetzt: Sofort schied sich das Bleisalz als ein weisser flockiger Niederschlag aus. Dieser wurde abfiltrirt und ausgewaschen, bis das Filtrat keine Bleireaction mehr gab.

Das Salz ist vollständig unlöslich in Wasser.

Bariumsalz.

Das Bariumsalz stellte ich aus dem Bleisalz dar durch Zersetzen desselben mit Schwefelwasserstoff und nachheriges Neutralisiren der freien Säure mit kohlensaurem Baryt. Es ist löslich in heissem Wasser. Um es noch von etwa unzersetztem kohlensaurem Barium zu trennen, leitete ich Wasserdämpfe in das in Wasser gebrachte Salz ein, wodurch das phtalsaure Salz in Lösung ging. Die Lösung wurde heiss abfiltrirt, und nach dem Erkalten wurde durch Alkohol das Salz als ein gallertartiger Niederschlag ausgefällt, der getrocknet ein röthlich-weisses Pulver bildet. — Ein Trennungsversuch durch fractionirtes Fällen mit Alkohol führte zu keinem Resultate.

Silbersalz.

Dieses Salz lässt sich direct durch Versetzen der wässrigen Lösung der freien Säure mit salpetersaurem Silber darstellen. In der Kälte fällt sofort ein weisser Niederschlag aus, den ich abfiltrirte und für sich untersuchte. Beim Eingengen des Filtrates scheidet sich wieder ein weisser Niederschlag aus, der ebenfalls für sich gesammelt und analysirt wurde.

Die verschiedenen Analysen der beiden Fractionen gaben sehr weit voneinander abweichende Resultate, von denen ich nur 2 anführen will.

Eine Verbrennung der ersten Fraction gab folgendes Resultat:

0,2207 gr. Substanz gaben:

0,1692 CO_2 = 0,04614 gr. C = 20,906% C.

0,0295 gr. H_2O = 0,0032 gr. H = 1,48% H.

Diese Zahlen stimmen annähernd auf ein Gemenge von dichlorphtalsaurem und trichlorphtalsaurem Silber, für die sich berechnen:

21,57% C
0,44% H } für dichlorphtalsaures Silber

und 19,85% C
0,2% H } für trichlorphtalsaures Silber.

Eine Chlorbestimmung der zweiten Fraction ergab folgendes Resultat:

0,341 gr. Substanz gaben:

0,135 gr. Ag Cl = 0,03339 Cl =9,791% Cl.

Dies Resultat stimmt eher auf eine Monochlorphtalsäure, für deren Silbersalz sich 8,564% Cl berechnen.

Aus diesen Analysen geht nun ganz unzweifelhaft hervor, dass ein Gemisch von verschiedenen gechlorten Phtalsäuren vorliegt, deren Trennung auch beim Arbeiten mit grösseren Mengen nach den gemachten Erfahrungen weder mittelst der Barytsalze noch der Silbersalze zu erhoffen sein dürfte.

Ich habe daher die Verfolgung der Untersuchung dieses Säuregemisches aufgegeben, und mich zu einem neuen Versuch: Oxydation des **reinen** Tetrachlornaphtalin's mit verdünnter Salpetersäure, gewendet.

Oxydation des Tetrachlornaphtalins mit verdünnter Salpetersäure von spec. Gewicht 1,15.

0,5 gr. reines Tetrachlornaphtalin wurden mit verdünnter Salpetersäure, spec. Gewicht 1,15, im zugeschmolzenen Rohre auf 170°—180° C. 6 Stunden lang erhitzt. Beim Herausnehmen des erkalteten Rohres zeigte sich, dass nicht alles Tetrachlornaphtalin oxydirt war.: Es wurde daher die Röhre noch einmal einer Temperatur von c. 200 — 210° C. 4 Stunden lang ausgesetzt. Jetzt war alles in Lösung gegangen. Die Lösung wurde bis zur Trockne eingedampft, der Rückstand mit Aether ausgezogen, die ätherische Lösung auf dem Wasserbad verdunstet und die zurückbleibende Säure zunächst auf Chlor geprüft. **Auch hier zeigte sich wieder deutlich die Chlorreaction.**

Leider hatte ich nicht Substanz genug, um die gebildete Chlorhaltige Säure näher untersuchen zu können.

Diese letzten Resultate, dass **stets,** auch bei Anwendung von reinem Tetrachlornaphtalin, **chlorhaltige** Phtalsäuren als Producte der weitergehenden Oxydation erhalten werden, scheint nun in gewissem Sinn mit den zuerst beschriebenen Untersuchungen über das Tetrachlornaphtalin im Widerspruch zu stehen. Allein das ist doch nur dann der Fall, wenn man von der Voraussetzung ausgeht, dass **zuerst** das Tetrachlornaphtalin zu Dichlornaphtochinon oxydirt werden müsste, und dass **erst aus diesem letztern** ein weiteres Oxydationsprodukt hervorgehen **könne:** Diese Voraussetzung jedoch ist durchaus **nicht** bewiesen! Und es ist im Gegentheil ganz gut denkbar, dass die Oxydation **nicht nur** an dem die 4 Chloratome führenden Benzolkern des Tetrachlornaphtalin's angreift, sondern dass **auch zugleich** für einen Theil der Substanz der **nicht chlorirte** Benzolkern den Angriffspunkt für die Oxydation bildet: ein Vorgang, aus dem dann **Tetrachlorphatsäure** als Endpunkt zu erwarten wäre.

Diese Frage soll nächstens durch Oxydation von einer grösseren Menge des reinen Tetrachlornaphtalins entschieden werden: Und das wird keine so grossen Schwierigkeiten bieten, da sich Phtalsäure und Tetrachlorphtalsäure wohl auf verschiedene Weisen werden von einander trennen lassen.

Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf α-Naphtoldisulfonchlorid.

(Trichlornaphtalin.)

Bei diesen Versuchen bestand die Hauptschwierigkeit darin, die Substanz in die Röhren zu bekommen: Das α-Naphtoldisulfonchlorid ist nämlich, wie schon hervorgehoben, von so unhandlicher, um nicht zu sagen, schmieriger Consistenz, dass eine abgewogene Menge nicht leicht ohne Verluste in eine Röhre gebracht werden kann. Ich habe mir so geholfen, dass ich das Disulfonchlorid in absolutem Aether auflöste, diesen in vorher tarirte Röhren goss und dann den Aether wieder abdunstete. Hierbei muss man jedoch sehr vorsichtig verfahren; denn ist der Aether nicht vollständig verjagt, so explodiren die Röhren jedes Mal beim späteren Erhitzen. Zu der so eingefüllten Substanz wurde die berechnete Menge Phosphorpentachlorid (3 Mol. Pentachlorid auf 1 Mol. α-Naphtoldisulfonchlorid) hinzugethan und dann im Schiessofen erhitzt.

Zuerst erhitzte ich zwei Stunden lang auf 120° C.; liess erkalten und schüttete den Inhalt in Wasser. Es setzte sich eine schmierige Masse zu Boden, die mit Wasserdämpfen behandelt wurde, jedoch ohne dass dabei Etwas mit übergetrieben wurde. — Es hatte also gar keine Einwirkung stattgefunden.

Die Temperatur wurde dann in einem zweiten Versuch 2 Stunden lang bis auf 200° C gesteigert und dann erkalten gelassen. Diesmal hatte sich der Röhreninhalt ganz schwarz gefärbt: Derselbe wurde wieder mit Wasserdämpfen destillirt, aber es ging auch jetzt Nichts über. Am Boden des Kolbens setzte sich eine schwarze, kohlige Masse fest; es war also die Temperatur zu hoch gewesen.

In einem dritten Versuch wurde daher die Temperatur zwischen 170—180° C 2 Stunden lang gehalten und der Röhreninhalt wieder mit Wasserdämpfen destillirt. Jetzt ging ein weisser Körper über, der sofort als Trichlornaphtalin angesprochen werden konnte. Für die Darstellung dieses Körpers verfährt man am besten folgendermassen:

Die Substanz wird auf die obenbeschriebene Weise in die Röhren eingefüllt (etwa 10 gr. pro Röhre), dann die berechnete Menge Phosphorpentachlorid hinzu gethan und zugeschmolzen. Die Röhren werden bis auf 170° C im Schiessofen

erhitzt und auf dieser Temperatur wenigstens 2 Stunden lang erhalten. Nach dem Erkalten wird der ganze Röhreninhalt in Wasser gegossen. Es setzt sich eine schwarze, harzige Masse zu Boden, welche mit Wasserdämpfen destillirt wird. Dabei geht eine gelblich-weisse Masse über, die man abfiltrirt und dann mit Natronlauge digerirt, um die etwa gebildeten, gechlorten Naphtole zu entfernen.

Die Natronlauge wird abgegossen und der Rückstand mit Wasser ausgewaschen und getrocknet. Das so erhaltene Produkt wird aus Alkohol umkrystallisirt. Die Ausbeute ist allerdings im Ganzen eine sehr geringe: Denn 6 Röhren gaben etwa 0,4 gr.

Um ein vollständig reines Präparat zu erhalten, wurde schliesslich noch einmal umsublimirt.

Eine Chlorbestimmung der sublimirten Substanz gab folgendes Resultat:

0,2327 gr. Substanz gaben:
0,433 gr Ag Cl = 0,1071 gr Cl = 45,58% Cl.

Diese Chlorbestimmung stimmt gut auf Trichlornaphtalin, für dessen Formel sich 46% Cl berechnen.

Das Trichlornaphtalin ist löslich in Chloroform, Aether und heissem Alkohol, aus dem es in

Nadeln krystallisirt: Es schmilzt bei 82° C. (uncorr.) und sublimirt in feinen Nadeln.

Leider konnte ich mir bei der geringen Ausbeute nicht genug von diesem Trichlornaphtalin herstellen, um damit weitere, namentlich Oxydationsversuche anzustellen, die einen directen Schluss auf die Stellung der drei Chloratome machen liessen.

Von den theoretisch möglichen Trichlornaphtalinen sind in Bezug auf die Stellung der Chloratome nur wenige untersucht worden.

Atterberg[1]) hat ein Trichlornaphtalin vom Schmelzpunkt 106° C aus β-Dinitronaphtalin durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid dargestellt, dem die Structur α_1, α_2, α_1 (δ) zukommen soll. (Beilstein Lehrb. d. organ. Chemie p. 1202.)

Ferner ist ein Trichlornaphtalin von Faust und Saame[2]) erhalten worden, durch Einwirkung von alkoholischer Kalilauge auf Monochlornaphtalintetrachlorid. Dieses hat den Schmelzpunkt 81° C. und ihm wird die Stellung α^1 β_1 β_2 für die drei Chloratome zugeschrieben. (Beilstein 1202.)

Endlich ist in der neuesten Zeit ein Trichlornaphtalin vom Schmelzpunkt 90° C von Knyrim[3]) im hiesigen Laboratorium dargestellt worden. Er

---

[1]) Atterberg B. 9, 1187.

[2]) Ann. 160.

[3]) Inaug.-Dissert. Freiburg i. B. 1885.

erhielt dasselbe durch Einwirken von 4 Mol. Phosphorpentachlorid auf 1 Mol. α-naphtol β-sulfonsaures Natrium bei 120° C. und hat bewiesen, dass ihm die Stellung α_1 β_1 β_2 zukommt.

Wie ich vermuthe, dürfte das von mir erhaltene Trichlorid mit dem von Faust und Saame dargestellten Trichlornaphtalin identisch sein, mit dem es in allen physikalischen Eigenschaften vollkommen übereinstimmt. Ihm würde jedoch, im Gegensatz zu der Annahme von Faust und Saame für die drei Chloratome die Beziehung α_1, α_2, β — ob β_1 oder β_2 ist noch nicht zu entscheiden — zukommen, und diese Schlussfolgerung steht sehr gut in Einklang mit den bis jetzt bekannten Thatsachen, dass beim Monosulfoniren des α-Naphtol's je nach den Reactionsbedingungen die Sulfongruppe bald an die Stelle α_2, bald an die Stelle β — ob β_1 oder β_2 ist noch nicht nachgewiesen[1]) — eintritt: Beim Disulfoniren würden dann diese **beiden** am leichtesten zugänglichen Stellen besetzt werden und beim Trisulfoniren endlich wird dann auch noch die **zweite** β-Stellung von einer Sulfongruppe occupirt.

Jedenfalls ist mit den im Vorstehenden be-

[1]) Vergl. Knyrim, Inaug.-Dissert. Freiburg i. B. 1885.

schriebenen Untersuchungen mit **aller Sicherheit** soviel nachgewiesen, dass bis zum Trisulfoniren des α-Naphtol's **alle drei** Sulfongruppen an den **bereits hydroxylirten** Benzolkern des Naphtalin's antreten, und das ist insofern gewiss von besonderem Interesse, als nach den verschiedenen Untersuchungen des Herrn Prof. Claus beim Sulfoniren des β-Naphtol's die Sulfonirung mit Vorliebe an dem das Hydroxyl **nicht** führenden Benzolkern des Naphtalins erfolgt.

Die im Vorstehenden beschriebenen Untersuchungen sind im chemischen Laboratorium der Universität Freiburg i. B. auf Veranlassung und unter Leitung des Herrn Prof. Dr. AD. CLAUS ausgeführt worden.

Es sei mir an dieser Stelle gestattet, meinem hochverehrten Lehrer Herrn Prof. Dr. ADOLF CLAUS, sowie Herrn Prof. Dr. C. WILLGERODT für die mir bei meinen Arbeiten in liebenswürdigster Weise zu Teil gewordene Unterstützung meinen innigsten Dank auszusprechen.

Paul Mielcke.